

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068629

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/027  
B01D 53/22  
B01D 71/02  
B01D 71/16  
B01D 71/26  
B01D 71/48  
B01D 71/50  
B01D 71/52  
B01D 71/56  
B01D 71/64  
B01D 71/68  
B01D 71/70  
G03F 7/20

(21)Application number : 2001-260269

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.08.2001

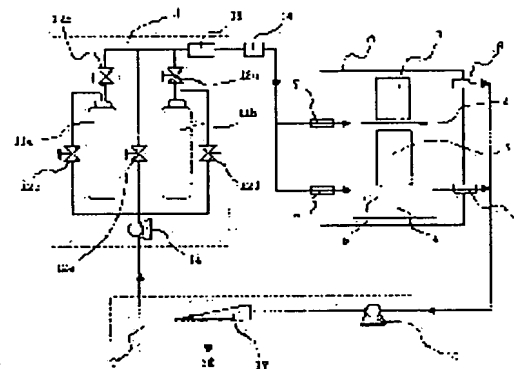
(72)Inventor : SAGOU FUMIAKI  
YUU YOSHIHIRO  
OSHIMA HITOHIDE

## (54) ALIGNER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a aligner of high practicality that has reduced running cost and is provided with a small-sized recovering device.

**SOLUTION:** The aligner transfers the pattern of a mask 2 to the surface of a substrate by projecting exposure light upon the mask 2. The aligner is provided with a gas supply apparatus B, which supplies a gas having a high coefficient of thermal conductivity and/or high transmittance and a gas recovering device C, using a gas-separating film 17 for recovering the gas in at least part of the optical path of the exposure light.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68629

(P2003-68629A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/027		B 0 1 D 53/22	4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		71/02	5 0 0 5 F 0 4 6
71/02	5 0 0	71/16	
71/16		71/26	
71/26		71/48	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-260269 (P2001-260269)

(22) 出願日 平成13年8月29日 (2001.8.29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 佐郷 文昭

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 由宇 喜裕

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大嶋 仁英

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

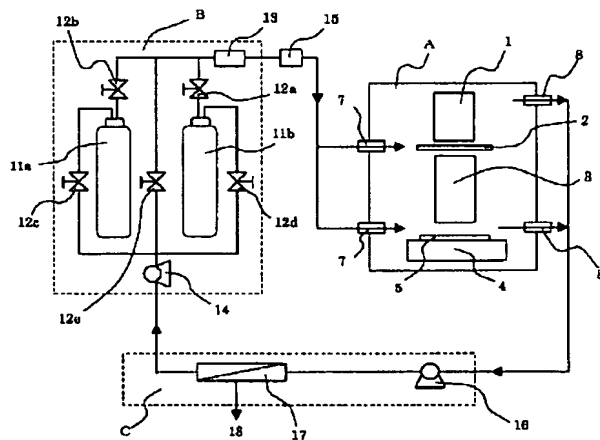
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 露光装置

(57) 【要約】

【課題】 ランニングコストを低減し、小型の回収装置を具備した実用性の高い露光装置を提供する。

【解決手段】 露光光をマスク2に照明し、該マスク2のパターンを基板上に転写する露光装置において、前記露光光の光路の少なくとも一部に、高熱伝導率及び／又は高透過率を有する気体を供給する気体供給装置Bと、前記気体を回収するためのガス分離膜17を用いた気体回収装置Cとを具備することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】露光光をマスクに照明し、該マスクのパターンを基板上に転写する露光装置において、高熱伝導率及び／又は高透過率を有する気体を供給する気体供給装置と、前記気体を回収するためのガス分離膜を用いた気体回収装置とを具備することを特徴とする露光装置。

【請求項 2】前記露光光の波長が 300 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の露光装置。

【請求項 3】前記気体がヘリウム、ネオン及び水素の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の露光装置。

【請求項 4】前記ガス分離膜の窒素の透過係数に対するヘリウム、ネオン又は水素の透過係数の比が 2.5 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 5】前記ガス分離膜が Si、Zr、Ti、Al の少なくとも 1 種を含むセラミックスを主体とすることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 6】前記ガス分離膜の細孔径が 0.2～2 nm であることを特徴とする請求項 5 記載の露光装置。

【請求項 7】前記ガス分離膜がカーボンを主体とすることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 8】前記ガス分離膜が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリオレフィン、ポリオルガノシラン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、セルロースアセテート、アルキル置換芳香族ポリエステル及びフッ素化芳香族ポリイミドの共重合体のうち少なくとも 1 種を含む有機膜を主体とすることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 9】前記ガス分離膜を 50℃以上に加熱するための加熱装置を具備している請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の露光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、露光装置に関し、例えば半導体素子、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド、サーマルヘッド、磁気センサ等を製造するためのリソグラフィ工程において、特に波長が 300 nm 以下の露光光を使用する場合に好適に用いられる露光装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来から、半導体素子、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド、サーマルヘッド、磁気センサ等を製造するためのリソグラフィ工程において露光装置が用いられている。特に、最近のリソグラフィ技術においては、高精度や高解像度が強く求められているため、露

光装置の光源として短波長であるエキシマレーザーや EUV (Extreme Ultraviolet)、XUV (波長が 30 nm 以下の軟 X 線) 等の極端紫外線、さらに短波長となる X 線、EB (電子線) を光源とした露光装置の開発が行われている。

【0003】エキシマレーザーに用いられる光源は、例えば、波長が 248 nm の KrF、波長が 193 nm の ArF、波長が 157 nm の F<sub>2</sub>、波長が 126 nm の Ar<sub>2</sub> 等が挙げられる。しかし、これらの光源から発せられる光は短波長であるため、その光路内に存在する酸素によって光が吸収され、変化するため、基板に到達する光の収差が発生し、解像度が悪くなるという問題があった。

【0004】また、露光装置周囲の温度に影響されて装置内の温度が上昇することにより、また、レーザー自体や装置の発生する熱により露光装置内の温度が変化することにより、同様に解像度が悪くなるという問題があった。

【0005】そこで、レンズ間の空間内にヘリウムを導入して温度を調整するとともに、大気圧の変化を検知し、その変化に対して光源の波長を変化させることによって、屈折率を一定に保つことが、特開平 11-297620 号公報で提案されている。

【0006】一方、短波長に対して透過率が高く熱伝導率がよいヘリウムを露光光の光路に流すための気体供給装置と、使用後のヘリウムを回収する気体回収装置とを具備することによって、ヘリウムガスの使用量を大幅に削減し、コスト低下を図った露光装置が、特開平 11-219902 号公報に記載されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平 11-297620 号公報に記載の露光装置は、屈折率を一定にすることができるものの、使用したヘリウムを大気に放出しているため、高価なヘリウムガスを大量に使用することとなり、製造コストが大幅に上昇し、実用的ではないという問題があった。

【0008】また、特開平 11-219902 号公報に記載の露光装置は、気体回収装置を具備しているものの、その回収方法は、まず、第一処理塔において酸素吸着剤により酸素を吸着した後、第二処理塔において一旦液体窒素温度以下まで温度を下げ、沸点の違いによってヘリウムと窒素を分離するものであり、この方法では、少なくとも 2 つの処理塔を含む大型設備が必要で、且つ冷却のためにランニングコストが膨大になり、実用性に乏しいという問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、ランニングコストを低減し、小型の回収装置を具備した実用性の高い露光装置を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、露光装置に使

用する特定の気体を、混合ガスからガス分離膜を用いて分離することによって、特定の気体を簡便な装置によって容易に気体回収ができ、ランニングコストを従来の気体回収装置よりも低く抑えることができ、設置面積の低減化ができることの知見に基づく。その結果、露光装置における気体回収装置を実用化することができる。

【0011】即ち、本発明の露光装置は、露光光をマスクに照明し、該マスクのパターンを基板上に転写する露光装置において、高熱伝導率及び／又は高透過率を有する気体を供給する気体供給装置と、前記気体を回収するためのガス分離膜を用いた気体回収装置とを具備することを特徴とするものである。これによりランニングコストが高く、設置面積の大きかった従来の回収方法に比べて顕著に小型化でき、且つランニングコストを低く抑えた小型で、実用性の高い露光装置を実現することができる。

【0012】特に、前記露光光の波長が300nm以下であることが好ましい。このように短い波長の光は、酸素による吸収が顕著になり、且つ熱を発生しやすいため、光路内のガスを、高伝導率を持つガスに置換することで、より装置内の温度変化を抑制することができる。

【0013】また、前記気体がヘリウム、ネオン及び水素の少なくとも1種であることが好ましい。ヘリウム、ネオン、水素は非常に高熱伝導率を持つガスであり、かつ気圧変化に対する屈折率の変化が極めて低いため、温度変化を小さくでき、光の屈折率をより一定に保つことができる。

【0014】さらに、前記ガス分離膜の窒素の透過係数に対するヘリウム、ネオン又は水素の透過係数の比が2.5以上であることが好ましい。これにより、気体の回収効率が高まり、より低いランニングコストを実現できる。

【0015】また、前記ガス分離膜がSi、Zr、Ti及びAlの少なくとも1種を含むセラミックスを主体とすることが好ましい。このようなセラミックガス分離膜は、幅広い温度範囲で使用でき、透過率が高く、耐食性に優れるガス分離膜ができる。

【0016】特に、前記ガス分離膜の細孔径が0.2〜2nmであることが好ましい。これにより、ヘリウム、ネオン又は水素を窒素又は酸素との分離効率をより高めることができる。

【0017】さらに、前記ガス分離膜がカーボンを主体とすることが好ましい。このようなカーボンガス分離膜は、比較的簡単な工程で分離性能の高いガス分離膜の作製ができる。

【0018】さらにまた、前記ガス分離膜が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリオレフィン、ポリオルガノシラン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、セルロースアセ

テート、アルキル置換芳香族ポリエステル、フッ素化芳香族ポリイミドの共重合体およびそれらの少なくとも1種を含む有機膜を主体とすることが好ましい。このような有機ガス分離膜は、より安価で高いガス分離特性を有するガス分離膜ができる。

【0019】また、前記ガス分離膜を50℃以上に加熱するための加熱装置を具備していることが好ましい。セラミックガス分離膜の場合、50℃以上に加熱することにより、細孔内への水の毛管凝縮を防ぎ、より安定した分離性能を得ることができる。また、カーボンガス分離膜及び有機ガス分離膜の場合、50℃以上に加熱することにより、透過流量を増大させることができ、ガス分離膜の数量を低減し、より気体回収装置の小型化に寄与することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の露光装置を、図1を用いて説明する。

【0021】図1は、本発明の露光装置の一例を示す構成図である。本発明の露光装置は、露光装置の本体である露光部本体Aと、気体供給装置Bと、気体回収装置Cとから構成されていることが重要である。なお、図1において、気体の流れを矢印によって表している。

【0022】本発明によれば、露光部本体Aの照明光学部1内の光源から照射された露光光は、照明光学部1内の光学部を介してマスク2へと導かれ、露光光の照射によってマスク2のパターンが光学系部3を介してステージ4上のウエハ5へと転写されるが、気体供給装置Bから供給される気体（以下、特殊気体と言う）によって、少なくとも露光光の通る経路に存在する酸素を特殊気体に置換することができる。

【0023】例えば、照明光学部1の内部、照明光学部1とマスク2との間、マスク2と光学系部3との間、光学系部3の内部、光学系部3とウエハ4の間等に特殊気体を供給するが、特に、露光部本体A全体に特殊気体を供給し、露光部本体Aから酸素を除去することが好ましい。

【0024】ここで、露光光の波長が300nm以下、特に250nm以下、さらには200nm以下であることが好ましい。このように露光光の波長が小さいほど解像度に対する気体温度の影響が大きく、特殊気体を用いる効果が発揮できるため、気体回収装置Bによるコスト低下及び信頼性を高めることができる。具体的には、露光装置の光源としては例えばKrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザーさらに短波長となるEUV、XUV等の極端紫外線、X線、電子線等を適用することができる。

【0025】なお、露光方式として走査露光型、一括露光型等があるが、どの方式の露光装置であっても本発明が適用されるのは言うまでもない。

【0026】また、特殊気体が、高熱伝導率及び／又は

高透過率を有することも重要である。高熱伝導率を有することによって光路内で発生する熱を速やかに除去でき、装置内の温度を一定に保つことができる。また、高透過率の気体を特殊気体として用いることによって、露光光の吸収量を低減し、十分な光量を確保できるため、転写パターンの解像度を高めるとともに、吸収による発熱による温度変化を抑制することができる。

【0027】従って、少なくとも露光光の光路に存在する酸素を除去し、特殊気体に置換することにより、露光装置周囲の温度に影響されて装置内の温度が上昇することを防止し、また、露光光自体や光源等の装置から発生する熱により露光装置内の温度変化を防止できるため、温度上昇による光の屈折率の変化を避けることができ、高解像、高密度の現像が可能となる。

【0028】特に、特殊気体が、ヘリウム、ネオン及び水素の少なくとも1種であることが好ましい。これらのガスは熱伝導率が高く、且つレーザー等の短波長光の吸収率が低いため、露光装置における露光光の光路においてこれらの気体を少なくとも酸素と置換することにより、装置温度を一定に保ち、高精度、高解像度を実現することが容易となる。これらの中で、安全性、コスト、特性を考慮するとヘリウムが好ましい。

【0029】また、気体回収装置Cで回収された気体が、気体供給装置Bの気体容器に収納されることが好ましい。例えば、図1に示すように、気体供給装置Bは、ガスタンク11a、11bと、バルブ12a～12eと、流量計13とコンプレッサ14とから構成されている。ガスタンク11a、11bは、高圧ガスボンベ等を用いることができ、また、低压容器であっても用いることができる。なお、低压容器の場合、流量計13とガスタンク11a、11bとの間にコンプレッサ等で特殊気体を加圧し、空気が混入しないようにして導入することが好ましい。

【0030】また、バルブ12は、手動式のバルブであっても、電磁弁等の自動式のバルブであっても良く、さらに、流量計は、流量設定が容易にでき特殊気体の状態が把握できるマスフローコントローラであることが好ましい。

【0031】ガスタンク11a、11bから供給される特殊気体は、ガスタンク11a、11bからバルブ12a、12b、流量計13を経て、導入口7から露光部本体Aに供給される。導入口7は少なくとも1個設けられていれば良く、好ましくは、マスク周辺及びウエハ周辺に新しい特殊気体を直接供給することが、ガス供給による酸素除去を効率よく行えるために好ましい。また、所望により、露光部本体Aと気体供給装置Bとの間に酸素トラップ15を設けてもよい。酸素トラップ15として、例えば、PSA (Pressure Swing Adsorption) などの吸着方式等を用いることができる。

【0032】なお、気体回収装置Cで回収された気体の

少なくとも一部が、露光部本体Aに還流されていることも好ましい構造である。具体的には、図1において、バルブ12c、バルブ12dを閉め、バルブ12eを開いて回収気体を直接露光部本体Aに還流させれば良い。

【0033】また、露光部本体Aに供給された特殊気体は、連続的に供給される方法であっても、露光装置内に置換された特殊気体が漏洩した分のみ供給する方法であっても、本発明が適用されるのは言うまでもない。

【0034】露光部本体Aの気体は、排出口8から排出される。排出口8は少なくとも1個設けられていれば良い。そして、排出口8から排出されるガスは、酸素、窒素及びヘリウム等の高熱伝導及び／又は高透過率の気体等の混合ガスであり、気体回収装置C内に設けられた圧力ポンプ16によってガス分離膜17に混合ガスを供給し、特殊気体だけを高濃度に濃縮して気体供給装置Bに戻し、不要なガスを放出口18より排出することが重要である。このように、ガス分離膜17の前段に圧力ポンプ16を用いるだけで特殊気体を選択的に分離することができるため、初期投資及びランニングコストを低く抑えることができ、同時に装置の占有面積を小さくすることができる。

【0035】なお、露光部本体Aは、少なくとも露光部本体A内を真空にするための真空排気装置を具備していることが好ましく、露光光を発生させる前に予め露光部本体A内の気体を真空排気し、少なくとも酸素を除去した後特殊気体を導入することが、酸素置換を効率的に行うことができ、また、酸素が高濃度で含まれる混合ガスから特殊気体を分離する必要が無いため、分離効率が上昇し、回収気体における特殊気体の濃度を容易に高めることができる。この効果を高めるため、真空排気によって1kPa以下、特に100Pa以下、更には10Pa以下、より好適には1Pa以下に予め排気しておくことが好ましい。

【0036】ガス分離膜17の窒素の透過係数に対するヘリウム、ネオン又は水素と透過係数の比は2.5以上あれば、膜の材質を問わず気体回収を効果的に行うことができる。透過係数比は高濃度のガス回収と処理段数の低減という観点から、特に10以上、さらには30以上、より好適には80以上であることが好ましい。また、ヘリウム及びネオンを用いた場合、気体回収によるコスト低減の効果を大きくするため、上記透過係数比は、特に30以上、さらには45以上、より好適には80以上であることが好ましい。なお、ガス分離膜17は、使用する特殊気体に対する透過係数の比が2.5以上になればよく、例えば、ヘリウム、ネオン及び水素の少なくとも1種を用いる場合、使用するガスの透過係数と窒素の透過係数との関係が重要であり、窒素の透過係数に対してヘリウム、ネオン及び水素のそれぞれの透過係数の比が必ずしも全て2.5以上にならなくても差し

支えない。

【0037】ガス分離膜17を透過して濃縮されたガスは再びコンプレッサ14で加圧された後、ガスタンクへ戻される。この時、ガスタンクを図1のように少なくとも2本以上設置しておくことが好ましい。これにより、バルブ12b、12dを開き電磁弁12a、12c、12eを閉じておくと、ポンベ11bに回収した特殊気体を詰めている間もポンベ11aを使って露光部本体Aにガスを供給でき、ポンベ11aのガスがなくなった時に、ポンベ11bに切り替えて、回収した特殊気体をポンベ11aに回収させることによって、露光処理の間も特殊気体の導入及び回収を連続的に行うことが可能となる。

【0038】なお、気体回収装置Cにおいて、回収されるガス中に粒子等が含まれる場合は、ガス分離膜17へガスを流す前段にオンラインフィルタや集塵装置等を設置してもよい。

【0039】図1では露光部本体Aに直接気体を供給したが、気体供給装置Bから供給される気体はそれぞれ照明光学部1、光学系部3に直接供給してもよい。

【0040】また、図1では回収された気体を再利用しているが、ガス分離膜17の特性、ガスの種類によっては再利用できるまで濃縮されない場合があり、そういった場合はガスタンク11aを充填専用として用い、ガス分離膜17で濃縮された特殊気体はガスタンク11aに回収されて回収後はガス処理業者に引き取ってもらうことも可能である。

【0041】さらに、ガス分離膜17の構成及び構造は特に限定されるべきものはないが、特にSi、Zr、Ti、Alの少なくとも1種を含むセラミックスであることが、幅広い温度範囲で使用できるとともに、特殊気体の透過率が高く、耐食性を高めることができる。特に、濃縮濃度を高めるため、Si、Zr又はTiを含むことが好ましい。また、透過係数比を考慮するとSiを含むことが好ましい。

【0042】このようなガス分離膜17の一例として、SiO<sub>2</sub>を主成分としたガス分離膜17を持つセラミックガス分離膜17の構成及びその製造方法について以下に説明する。

【0043】ガス分離膜17は、多孔質支持体（以下、単に支持体と言う）と、該支持体の表面に設けられたガス分離膜17とを具備し、所望により支持体とガス分離膜17との間に中間層が設けられている。

【0044】支持体の製造には、例えば、純度99.8%以上、平均粒径0.1~2.0μmのアルミナ原料粉末に、所定量のバインダ、潤滑剤、可塑剤、水等を添加、混合した後、得られた混合物をプレス成形、押し出し成形、射出成形、冷間静水圧成形等の公知の成形手段によって成形する。その後、成形体を大気中、1000~1500℃にて焼成することにより支持体を得ること

ができる。

【0045】この支持体としては、気孔率20%以上、平均細孔径0.05μm以上を有するとともに、表面粗さ(Ra)0.1~2μmの平坦な表面を有することが望ましく、これにより、均一な膜厚の分離膜を成膜でき、分離特性及び信頼性を高めることができる。

【0046】さらに、支持体は、内径0.5~5mm、肉厚0.2~5mmの管状体であることが望ましい。これにより、十分な機械強度を得ることができる。

【0047】また、支持体の表面に、酸化物膜の成膜性を向上するため、中間層を形成することが望ましく、成膜性向上の結果、酸化物膜の厚みを薄くすることができ、ガス分離の処理速度が向上する。この中間層は、内部に多数の細孔を有し、ガスが透過できる構造を有している。そして、中間層の平均細孔径を、支持体の平均細孔径よりも小さく、かつ酸化物膜の平均細孔径よりも大きくなるように、ゾルゲル法等を用いて作製する。具体的には1~100nm、特に1~50nmであることが望ましい。

【0048】中間層としては、例えば、支持体がα-アルミナ質焼結体の場合、α-アルミナ、γ-アルミナが好適であり、中間層を形成する方法としては、例えば、アルミニウムセカンダリーブトキシド等のアルミニウムアルコキシドを加水分解することによってペーマイトゾルを作製し、上記の多孔質支持体の表面に前記ペーマイトゾルを被着形成する。

【0049】支持体表面にペーマイトゾルを被着する方法としては、ペーマイトゾルを塗布または注入する方法、またはペーマイトゾル溶液中に多孔質支持体を含浸して引き上げる方法が好適に用いられる。

【0050】その後、被着形成したペーマイトゾルを乾燥しゲル化し、これを大気中、400~1000℃、特に400~800℃で熱処理することにより支持体表面に中間層を被着形成することができる。焼成温度については、400℃より低いと中間層の支持体への結合力が弱く中間層が剥離してしまうためであり、また、1000℃より高いと、焼結が進行しすぎてしまい中間層の細孔径が大きくなり、所望の細孔径を得ることができないためである。

【0051】次に、上記の支持体又は中間層の表面にTEOS等の金属アルコキシドを加水分解縮重合することによって作製されたSiO<sub>2</sub>の前駆体ゾルを中間層形成方法と同様の方法により被着形成し、これを乾燥しゲル化した後、大気中、350~800℃、特に400~700℃で熱処理することによりゲル内でSi-Oのシロキサン結合が進行し、強固な膜となりかつ細孔が生成する。

【0052】セラミックガス分離膜の細孔径は、混合ガスを分離する際に酸素及び窒素を効率良く除去し、特殊気体を透過させるため、気体分子径の差を考慮すると

0.2~2nm、特に0.2~0.8nm、さらには0.2~0.4nmであることが好ましい。0.2nm未満は、透過成分のヘリウムやネオン、水素が透過しにくくなって効率が低下し、2nmを超えると分離除外されるべきガスも透過し易くなり、分離が実質上困難となる。

【0053】ガス分離膜17の形状は、セラミック膜だとパイプ状、ハニカム状、モノリス状等の筒状または平板状、波板状等の板状のいずれの形状でもよい。

【0054】ハニカム状、モノリス状の場合は、平均気孔径1 $\mu$ m以上、気孔率20%以上の多孔質体として、貫通口内を流れるガス中から透過したガスが気孔内を通じて側面に排出される。また、幾つかの貫通口の一端を目封じして、透過ガスを回収しても良い。これらのものを複数個束ねる場合は、チューブ状と同様に、透過ガスと混合ガスと未透過ガスが混合しないように封止することが重要である。

【0055】セラミック多孔質体の形状は、上記のようなチューブ状、ハニカム状、モノリス状に限定されるものではなく、平板状、波板状のものを貫通口を有するように複数個積層して透過ガスを回収するなどでも構わない。

【0056】上記形状のセラミックスを用いて細孔径のサイズによって分子サイズの異なるガスの分離が可能となる。例えば、ヘリウムと窒素、酸素の分離において、約0.26nmの分子径を持つヘリウムと約0.36nmの分子径を持つ窒素、約0.34nmの分子径を持つ酸素は0.3nm程度の細孔径を持つ膜であると非常に高い分離性能が期待できる。

【0057】また、上記のセラミックガス分離膜の代わりに、カーボンからなるガス分離膜を用いることができる。このガス分離膜は、支持体を必要としない中空系、支持体上にカーボンを成膜した構造など、どのような形状にも形成することができるという特徴を有している。

【0058】さらに、有機質ガス分離膜についても同様に支持体を必要としない中空系、支持体上に各有機物からなる薄膜を成膜した構造に形成することができる。有機質ガス分離膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリオレフィン、ポリオルガノシラン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、セルロースアセテート、アルキル置換芳香族ポリエステル及びフッ素化芳香族ポリイミドの共重合体のうち少なくとも1種を含む有機膜を主体とすることが好ましい。これらの有機膜は、中空系を比較的容易に作製できるため、大量生産に適しており、低コストのガス分離膜を提供することができる。これらの中で、優れた分離性能の点でポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドが好ましく、また優れた耐熱性を考慮するとさらにポリイミド、ポリアミドイミドが好まし

い。

【0059】これらのガス分離膜17は、50℃以上に加熱して用いることが好ましく、そのため、気体回収装置Cは、ガス分離膜17を過熱するための加熱装置を具備していることが好ましい。このように、50℃以上に加熱すると、セラミックガス分離膜の場合には、細孔内への水の毛管凝縮を防ぐことができ、より安定した分離性能を得ることができ、特に、100℃以上、更には150℃以上に加熱することが好ましい。

【0060】また、50℃以上に加熱すると、カーボンガス分離膜及び有機ガス分離膜の場合には、透過流量を増大させることができるため、設置するガス分離膜の数を減らしても同じ能力を発現することが可能となり、気体回収装置の小型化にさらに寄与でき、特に、100℃以上、更には150℃以上に加熱することが好ましい。

【0061】

【実施例】それぞれのガス分離膜についてガス分離モジュールを作成し、モジュール内を表1に示す試験温度に調整すると共に、管内側を大気開放として1大気圧にした状態で、管外側にヘリウム、ネオン及び水素の少なくとも1種のガスを2気圧で400ml/分の割合で流し、透過ガス排出口で回収されるガスについて、透過流量を測定し、さらに、気体の透過量/(膜面積×差圧×時間)の関係式からヘリウムガスの透過率を算出した。

【0062】同様にして窒素ガスの透過率を求め、透過係数比 $\alpha$ (ヘリウムの透過率/窒素の透過率)を求めた。求められた値を表1に示した。

【0063】また、供給ガスをヘリウム60%、窒素32%、酸素8%の混合ガスとして管外側に混合ガス2気圧を400ml/分の割合で流し、透過ガス排出口で回収されるガス中に含まれるヘリウムの濃度についてガスクロマトグラフィーを用いて測定した。上記測定結果を濃縮濃度として表1に示した。なお、測定は透過濃度に応じて濃縮濃度の低いものは測定モジュールを直列に多段に接続して濃度を高めた。用いた段数は、表1に示した。

【0064】さらに、従来の酸素吸着法と深冷分離法を用いた気体回収装置に対して、同じヘリウム流量を得ることができるガス分離膜を用いたガス回収装置について、ガス分離膜1段につき0.5m<sup>2</sup>の面積を要し、且つ最大5段まで積み上げることができるものとして設置面積比を算出した。また、ランニングコスト比はヘリウムガス2000円/m<sup>3</sup>、電力20円/kWhを用いて算出した。

【0065】また、平均細孔径は、Kelvinの毛管凝縮式を用いて測定した。結果を表1に示した。

【0066】

【表1】

試料 No.	膜材質	評価						
		平均細 孔径 nm	試験 温度 ℃	気体 種類	透過率 mol/(m <sup>2</sup> · sec·Pa)	α	混合ガス供給	
							濃縮濃度 %	必要段数 段
1	SiO <sub>2</sub>	0.4	50	He	$8.9 \times 10^{-9}$	150	99.9	2
2	SiO <sub>2</sub>	0.4	50	Ne	$8.2 \times 10^{-9}$	130	99.9	2
3	SiO <sub>2</sub>	0.4	50	He+Ne	$8.7 \times 10^{-9}$	140	99.9	2
4	SiO <sub>2</sub>	0.4	50	H <sub>2</sub>	$8.3 \times 10^{-9}$	120	99.9	2
5	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.2	50	He	$1.2 \times 10^{-8}$	390	99.9	1
6	セラミック膜	0.3	50	He	$9 \times 10^{-9}$	101	99.9	3
7	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.8	50	He	$9.8 \times 10^{-9}$	45	99.9	7
8	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.3	100	He	$1.6 \times 10^{-7}$	145	99.9	2
9	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.3	150	He	$3.1 \times 10^{-7}$	178	99.9	2
10	ZrO <sub>2</sub>	0.8	50	He	$6.5 \times 10^{-7}$	32	99.9	7
11	TiO <sub>2</sub>	0.9	50	He	$1.5 \times 10^{-6}$	32	98.5	8
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	50	He	$2.0 \times 10^{-6}$	2.9	95.9	14
13	炭素膜	カーボン	-	50	He	$1.2 \times 10^{-7}$	31	98.9
14	炭素膜	カーボン	-	100	He	$2.1 \times 10^{-7}$	30	98.8
15	有機膜	ポリイミド	-	50	He	$5.1 \times 10^{-9}$	120	99.9
16	有機膜	ポリイミド	-	50	Ne	$5.0 \times 10^{-9}$	118	99.9
17	有機膜	ポリイミド	-	50	H <sub>2</sub>	$4.8 \times 10^{-9}$	110	99.9
18	有機膜	ポリイミド	-	100	He	$6.4 \times 10^{-9}$	109	99.9
19	有機膜	ポリアミド	-	50	He	$6.2 \times 10^{-9}$	123	99.9
20	有機膜	ポリアミド-イミド	-	50	He	$2.7 \times 10^{-9}$	132	99.9
21	有機膜	ポリエステル	-	50	He	$8.2 \times 10^{-9}$	112	99.9
22	有機膜	ポリカーボネート	-	50	He	$7.2 \times 10^{-9}$	101	99.9
23	有機膜	ポリエステルカーボネート	-	50	He	$9.2 \times 10^{-9}$	98	99.9
24	有機膜	ポリオレフィン	-	50	He	$1.7 \times 10^{-8}$	39	98.3
25	有機膜	ポリオルガノシラン	-	50	He	$3.9 \times 10^{-8}$	18	97.1
26	有機膜	ポリスルホン	-	50	He	$4.7 \times 10^{-9}$	87	99.9
27	有機膜	ポリエーテルスルホン	-	50	He	$3.7 \times 10^{-8}$	17	98.6
28	有機膜	ポリエーテルケトン	-	50	He	$1.4 \times 10^{-8}$	14	98.9
29	有機膜	セルロースアセテート	-	50	He	$1.6 \times 10^{-9}$	16	96.2
30	有機膜	アルキル置換芳香族 ポリエステル	-	50	He	$8.0 \times 10^{-9}$	10	98.2
31	有機膜	フッ素化芳香族ポリイミド	-	50	He	$4.5 \times 10^{-9}$	9	97.9

設置面積比：従来法の気体回収装置の設置面積に対する本発明の気体回収装置の設置面積の比

【0067】本発明のガス分離膜を利用する気体回収装置を有する露光装置は、従来の気体回収装置の設置面積に対して25%以下の面積しか占有せず、ランニングコストも33%以下であった。即ち、従来技術の酸素吸着法と深冷分離法に対して、気体回収装置の設置面積は1/4以下、ランニングコストは1/3以下であった。

【0068】また、本発明の試料No. 1~32は、95.3%以上に濃縮することが可能であった。特に、Siを含む試料No. 1~9は、99.9%の濃縮濃度、45以上の透過係数比αが得られ、そのうちで、平均細孔径が0.2~0.4nmの試料No. 1~6及び8~9は、透過係数比αが101以上であった。

【0069】また、炭素膜からなる試料No. 13及び14は、透過係数比αが30以上、濃縮濃度98.8%以上であった。

【0070】さらに、有機膜からなる試料No. 15~31も、96.2%以上の濃縮濃度が得られ、9以上の透過係数比を得ることができた。特に、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミド-イミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート及びポリスルホンは99.9%の濃縮濃度が得られ、87以上の透過係数比を得た。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、露光装置の露光光の光路に、供給する高熱伝導率及び/又は高透過率を有する気体を回収する気体回収装置にガス分離膜を用いること

により、従来の回収方法に比べて設置面積の小さな露光装置が実現でき、初期投資及びランニングコストを大幅に抑制できるため、実用に供する気体回収装置付きの露光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

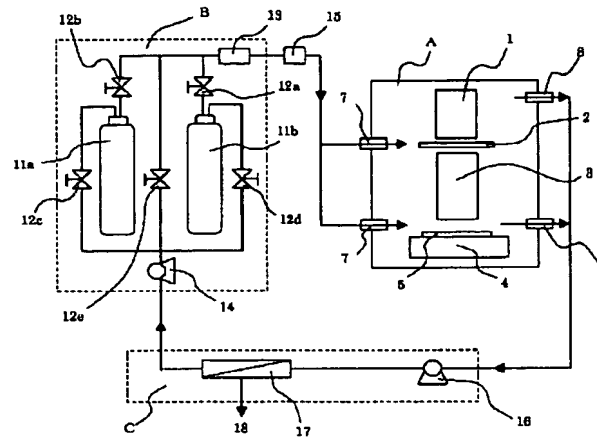
【図1】本発明の気体回収装置を付随した露光装置の構成図である。

【符号の説明】

- A・・・露光部本体
- B・・・気体供給装置
- C・・・気体回収装置
- 1・・・照明光学部
- 2・・・マスク
- 3・・・光学系部
- 4・・・ステージ
- 5・・・ウェハ
- 7・・・導入口
- 8・・・排出口
- 11a、11b・・・ガスタンク
- 12a、12b、12c、12d・・・バルブ
- 13・・・流量計
- 14・・・コンプレッサ
- 15・・・酸素トラップ
- 16・・・圧力ポンプ
- 17・・・ガス分離膜
- 18・・・放出口



【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 D 71/48  
71/50  
71/52  
71/56  
71/64  
71/68  
71/70  
G 0 3 F 7/20

5 0 0  
5 2 1

B 0 1 D 71/50  
71/52  
71/56  
71/64  
71/68  
71/70  
G 0 3 F 7/20  
H 0 1 L 21/30

5 0 0  
5 2 1  
5 1 4 E  
5 1 6 F

F ターム(参考) 4D006 GA41 JA03A JA03B JA03C  
KA63 MA02 MA03 MA04 MA09  
MA22 MA31 MB04 MC03 MC03X  
MC05 MC05X MC18 MC18X  
MC22 MC22X MC47 MC47X  
MC48 MC48X MC49 MC49X  
MC54 MC54X MC58 MC58X  
MC62 MC62X MC63 MC63X  
MC65 MC65X NA41 NA45  
NA63 PA01 PB20 PB62 PB63  
PC01 PC80  
5F046 AA17 AA22 BA04 DA27